### PATENT APPLICATION

N THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q77819

Nobuhiko FUJIMORI, et al.

Appln. No.: 10/680,139

Group Art Unit: NOT YET ASSIGNED

Confirmation No.: 5094

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: October 08, 2003

For: SINTERED R-Fe PERMANENT MAGNET AND ITS PRODUCTION METHOD

#### SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Registration No. 24,513

Peter D. Olexv

SUGHRUE MION, PLLC

Telephone: (202) 293-7060

Facsimile: (202) 293-7860

washington office 23373
CUSTOMER NUMBER

Enclosures:

Japan 2002-362391

Japan 2002-294431

Date: December 10, 2004

Appln No.: 10/680,139 - Conf # 5094

Filing Date: 10/8/2003 Inventor: Fujimori et al.



# $\mathbf{H}$ PATENT OFFICE

# CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed ith this Office.

出願年月日 Date of Application:

2002年10月 8日

願 Application Number:

特願2002-294431

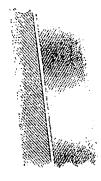
[ST. 10/C]:

[ J P 2 0 0 2 - 2 9 4 4 3 1 ]

H oplicant(s):

日立金属株式会社

REST AVAILABLE COPY



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2003年12月22日



PRIORITY DOCUMENT CERTIFIED COPY OF



【書類名】

特許願

【整理番号】

KM02B03

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01F 1/053

H01F 1/08

H01F 41/02

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県熊谷市三ケ尻5200番地 日立金属株式会社熊

谷磁材工場内

【氏名】

園田 和博

【発明者】

【住所又は居所】

埼玉県熊谷市三ケ尻5200番地 日立金属株式会社熊

谷磁材工場内

【氏名】

藤森 信彦

【特許出願人】

【識別番号】

000005083

【氏名又は名称】 日立金属株式会社

【代表者】

本多 義弘

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010375

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要



【書類名】 明細書

【発明の名称】 焼結型永久磁石

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 質量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)27.0~31.0%、B0.5~2.0%、N0.002~0.15%、O0.25%以下、C0.15%以下、P0.001~0.02%、残部Feの組成を有し、保磁力iHcが13KOe以上であることを特徴とする焼結型永久磁石。

【請求項2】 Feの一部をNb0.05~1.0%、Al0.02~1.0%、Co0.3~5.0%、Ga0.01~0.5%、Cu0.01~1.0%のうちの1種又は2種以上で置換してなる請求項1に記載の焼結型永久磁石。

【請求項3】 Feの一部をCoO. 3~5.0%、CuO. 01~1.0%で置換してなる請求項1に記載の焼結型永久磁石。

#### 【発明の詳細な説明】

 $[0\ 0\ 0\ 1]$ 

【発明の属する技術分野】

本発明は、R-Fe-B系の希土類永久磁石の性能改善に関するものである。

[0002]

#### 【従来の技術】

R-Fe-B系希土類永久磁石は、長い間、生産の形態は乾式プロセスであった。ここで言う乾式プロセスとは金型内にて磁界中で配向させ、磁気的な異方性を付与しながら微粉砕粉を成形して成形体とする際に、乾いた(Dry)微粉砕粉を取り扱うことを意味する。乾式プロセスでは通常、原料粗粉をジェットミル粉砕機で微粉砕する際には、ジェットミルの粉砕室に微量の酸素を導入し、粉砕媒体である窒素ガスやアルゴンガス中の酸素濃度を、ある範囲に制御して微粉砕を行う。これは、微粉砕粉の表面を、強制的に酸化させるためである。この処置なしに微粉砕を行い、微粉砕粉をジェットミル粉砕機から回収しようとすると、微粉砕粉は大気に触れると同時に発火してしまう。このため、得られる微粉砕粉の含有酸素量は5000~6000ppmとなり、これを焼結して得られる焼結



体の含有酸素量は4000~5000ppmとなる。焼結体中の含有酸素の大部分は、Nd等の希土類元素と結合して、粒界で酸化物を形成し存在する。

#### [0003]

従って、酸素によって消費された希土類元素を補填するため、焼結体の総希土 類量を増加させる必要が生じ、このため飽和磁束密度の値が低下する。

#### [0004]

発明者らは、乾式製造プロセスのジェットミル粉砕による微粉砕工程でこの様な問題を解決するため、R-Fe-B系永久磁石の量産性のある湿式低酸素化プロセスを開発し、提案してきた(例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3参照)。

この湿式低酸素化プロセスによって、焼結体の総希土類量が少なく、含有酸素量が少ない、高性能R-Fe-B系永久磁石焼結体が安定して生産出来るようになった。

#### [0005]

一方最近、世の中の省エネルギー化や環境問題に対する動向を背景に、自動車用や電装用を中心とした各種モータに、高性能R-Fe-B系永久磁石を採用してエネルギー効率を高める動きが強くなってきており、上記の湿式低酸素プロセスで製造する高性能R-Fe-B系永久磁石に対しても、保磁力 i H c のさらなる向上が求められている。

#### [0006]

#### 【特許文献1】

特開平06-322469号公報(第3-6頁)

#### 【特許文献2】

特開平07-057914号公報(第4-9頁)

#### 【特許文献3】

特開平08-069908号公報(第3-5頁)

#### [0007]

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、湿式低酸素プロセスで製造する高性能R-Fe-B系永久磁石の保



磁力iHcの改善に関するものである。

#### [0008]

#### 【課題を解決するための手段】

発明者らは、湿式低酸素プロセスで製造する高性能R-Fe-B系永久磁石の保磁力iHcを改善するために種々検討した結果、その含有Pの量を特定範囲量とすることによって、保磁力iHcが改善されることを見い出して、本発明に至ったものである。以下本発明を具体的に説明する。

### [0009]

本発明における高性能R-Fe-B系永久磁石の焼結体は、質量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)27.0~31.0%、B0.5~2.0%、N0.002~0.15%、O0.25%以下、C0.15%以下、P0.0010~0.020%、残部Feの組成を有する。また本発明の高性能R-Fe-B系永久磁石焼結体では、Feの一部をNb0.05~1.0%、A10.02~1.0%、C00.3~5.0%、Ga0.01~0.5%、Cu0.01~1.0%のうちの1種または2種以上で置換することが出来る。特に、Feの一部をCo0.3~5.0%、Cu0.01~1.0%で置換することが望ましい。本発明の高性能R-Fe-B系永久磁石の焼結体は、CoとCuを所定量含有すると共にPを所定量含有することにより、保持力の向上を図りつつ耐蝕性を保持することができるという点で優れている。また、規定した範囲を超えてPを含有させると焼結体の加工を行う際にカケを生じやすくなるという傾向があるため、加工歩留りの劣化を防止するという観点からみても優れている。

#### $[0\ 0\ 1\ 0]$

より詳細な組成の限定理由は、次の通りである。希土類元素の量は質量百分率で27.0~31.0%とされる。希土類元素の量が31%を越えると、飽和磁束密度が低下すると共に、耐蝕性が悪くなる。一方、希土類元素の量が27.0%未満であると、焼結体の緻密化に必要な液相量が不足して焼結体密度が低下するとともに、保磁力iHcが低下する。Oの量は質量百分率で0.05~0.25%とされる。Oの量が0.25%を越える場合には希土類窒素の1部が酸化物

を形成し、磁気的に有効な希土類元素が減少して保磁力 i H c が低下する。一方、溶解によって作製するインゴットの〇量の水準は最大 0. 0 4 %であるため、最終焼結体の〇量をこの値以下とすることは容易ではない。〇量は 0. 0 5 ~ 0. 2 5 %とすることが好ましい。

## $[0\ 0\ 1\ 1]$

C量は質量百分率で0.01~0.15%とされる。C量が0.15%より多い場合は、希土類元素の1部が炭化物を形成し、磁気的に有効な希土類元素が減少して保磁力iHcが低下する。C量は0.12%以下とすることがより好ましく、0.10%以下とすることがさらに好ましい。一方、溶解によって作製するインゴットのC量の水準は0.008%であり、最終焼結体のC量をこの値以下とすることは容易ではない。焼結体のC量は0.01~0.15%とすることが好ましい。B量は質量百分率で0.5~2.0%とされる。B量が2.0%より多い場合は、飽和磁束密度が低下する。B量が0.5%未満であると、焼結体密度が低下するとともに、保磁力iHcが低下する。

### [0012]

N量は重量百分比率で $0.002\sim0.15%$ とされる。焼結体中のNは主に粒界相に存在し、希土類元素の1部と結合して窒化物を形成する。この窒化物の形成によって粒界相の陽極酸化が抑制されるためか、窒化物の形成量が多くなるに従って、焼結体の耐蝕性は向上する。しかしN量が0.15%を越えると、窒化物の形成による磁気的に有効な希土類元素の減少による保磁力 i H c の低下が生じる。またN量が0.002%未満では、焼結体の耐蝕性が低下する。

#### $[0\ 0\ 1\ 3]$

本発明者らの研究成果によると、高性能R-Fe-B系永久磁石の保磁力iHcの向上には、各元素の上記の組成範囲ではPの微量添加が有効である。図1に、焼結体中のP量に対する保磁力iHcの変化の傾向の1例を示す。P量に対する保磁力iHcの向上は、P量が0.0005%で既に認められるが、特に0.0010%以上のP量で顕著である。0.0010%以上のP量では、P量の増加に従って、保磁力iHcは増加する。しかしP量が0.020%を越えると、保磁力iHcの増加はほとんど認められない。従って焼結体中のP量は、重量比

率で0.0010~0.020%とされる。ごの範囲でのP量の増加による飽和磁化の低下は認められない。Pの含有による保磁力iHcの向上のメカニズムは必ずしも明確ではないが、焼結体の粒界相と主相結晶粒の界面に存在すると考えられている、磁壁を固着するピンニングサイトに、微量に添加されたPが関与し、ピンニングサイトの組成あるいは形態に変化を与えて、磁壁の固着力を強化する効果をもたらしていることが推定される。

#### $[0\ 0\ 1\ 4]$

本発明の高性能R-Fe-B系永久磁石では、Feの1部をNb、Al、Co、Ga、Cuのうちの1種類又は2種類以上で置換することができる。各元素の置換量(ここでは置換後の永久磁石の全組成に対する重量比率)の限定理由を示す。Nbの置換量は0.05~1.0%とされる。Nbは焼結過程で一部のBと結合し、Nbの硼化物が生成する。このNbの硼化物は、焼結時の結晶粒の異常粒成長を抑制する。Nbの置換量が0.05%より少ない場合には、結晶粒の異常粒成長の抑制効果が十分ではなくなる。一方、Nbの置換量が1.0%を越えると、Nbの硼化物の生成量が多くなるため、飽和磁化の値が低下する。Alの置換量は0.02~1.0%とされる。Alの添加は保磁力iHcを高める効果があるが、置換量が0.02%より少ない場合には、保磁力iHcの向上効果は少ない。一方置換量が1.0%を越えると飽和磁化の値が急速に低下する。

#### $[0\ 0\ 1\ 5]$

Coの置換量は0.3~5.0%とされる。Coの添加は耐蝕性の改善をもたらすか、置換量が0.3%より少ない場合は、耐蝕性の改善効果は少ない。また置換量が5.0%を越えると、保磁力iHcの値が低下する。Gaの置換量は0.01~0.5%とされる。Gaの添加は保磁力iHcの向上をもたらすが、置換量が0.01%より少ない場合は、保磁力iHcの向上効果は少ない。一方、Gaの置換量が0.5%を越えると、飽和磁化の値が低下する。Cuの置換量は0.01~1.0%とされる。Cuの添加も保磁力iHcの向上をもたらすが、置換量が0.01%より少ない場合は、保磁力iHcの向上効果は少ない。一方、置換量が1.0%を越えると、飽和磁化の値が低下する。

## [0016]

次に本発明の要点である高性能R-Fe-B系永久磁石焼結体中のP量の制御方法について説明する。高性能R-Fe-B系永久磁石焼結体中、P量の制御方法には種々の方法があり、その方法は本発明においては選択可能であり、限定されるものではない。例えば、高性能R-Fe-B系永久磁石の母原料のインゴットは、R元素メタル、Feメタル、Fe-Bメタルなどの原料メタルを所定量秤量し、真空溶解炉中で溶解・注湯して製造される。この際、Feメタルの一部に、Pの含有量の判ったFe-Pメタルを所定量使用することにより、高性能R-Fe-B系永久磁石用のインゴット中のP量を制御することができる。同じようにPの含有量の判ったFe-B-Pメタルを使用することも出来る。あるいは、真空溶解して製造した高性能R-Fe-B系永久磁石用のインゴットを、粉砕して20~500 $\mu$ の粒径の粗粉にし、この粗粉の所定量に、濃度が管理された次亜リン酸ナトリウム(NaPH2O2)の水溶液を所定量添加して混合し、乾燥することにより、高性能R-Fe-B系永久磁石用粗粉のP量を制御することができる。

#### $[0\ 0\ 1\ 7]$

最後に、本発明の高性能R-Fe-B系永久磁石の製造方法を説明する。先に示した様な方法でP量が制御された、高性能R-Fe-B系永久磁石用の粗粉を、ジェットミル粉砕機に装入する。次いでジェットミル内部をアルゴンガスで置換してそのアルゴンガス中の酸素濃度が実質的に0%になるようにし、次にN2ガスを微量導入してArガス中のN2ガスの濃度を調整する。このN2ガスを微量に含んだアルゴンガス雰囲気中で、粗粉を微粉砕する。Arガス中のN2ガスの濃度の調整によって、最終焼結体中のN量が制御される。あるいはまた、ジェットミルの内部をN2ガスで置換してそのN2ガス中の酸素濃度が実質的に0%になるようにし、このN2ガス雰囲気中で粗粉を微粉砕する。この場合は、粗粉の装入量と粉砕時の粗粉の送り量によって原料へのNの混入度を制御し、最終焼結体中のN量を制御する。

### [0018]

なお、本願明細書および特許請求の範囲において、質量百分率、すなわち質量% (mass%) は物質の質量で組成比を表している。すなわち、焼結永久磁石

の単位質量に対して各成分元素がどれくらいの質量で含有されているかを表す。いわゆる、重量%(wt%)で組成比を検討する場合には、重力の変動等の要因を補償した上であれば、100重量%=100質量%と換算しても差し支えない。ただし、本願明細書中では、ことわらない限り、組成の「%」表示は全て質量%として表記している。さらに、本願明細書および特許請求の範囲において、各元素の組成比の範囲の記載を、例えば、「N0.002~0.15%」と記載したものは「窒素Nは0.002%以上且つ0.15%以下の範囲で含有される」という表現と等価な記載として用いている。組成毎の質量%は、例えば焼結型永久磁石を蛍光X線分析により測定して調べる。組成比の判っている材料若しくは市販の基準材料を基準として、測定対象と蛍光X線の強度を比較することにより、測定対象に含有される元素の数の比を求め、原子量を元に前記数を含有される元素毎の質量に換算して求めることができる。

#### $[0\ 0\ 1\ 9]$

微粉砕粉の回収にあたっては、ジェットミルの微粉の回収口に鉱物油、植物油、合成油等の溶媒を満たした容器を直接設置し、アルゴンガス雰囲気中で溶媒中に直接微粉砕粉を回収する。こうして得たスラリー状の原料を磁界中で湿式成形し成形体とする。成形体を真空炉中で、 $5\times10^{-2}$  torr ( $=6.7\times10^{-2}$  torr ( $=6.7\times10^{$ 

 $[0\ 0\ 2\ 0]$ 

【発明の実施の形態】

(実施例)

以下、本発明を実施例をもって具体的に説明するが、本発明の内容はこれに限 定されるものではない。

 $[0\ 0\ 2\ 1]$ 

(実施例1)

質量百分率でNd17.6%、Pr7:9%、Dy5.0%、B1.1%、A10.08%、Co1.5%、Cu0.1%、P0.01%、O 0.01、C0.004%、N0.006%、残部Feの組成を有するインゴットを作製した。このインゴットを粉砕して、20~500μmの粒径の粗粉とした。この粗粉の組成を分析したところNd17.5%、Pr7.7%、Dy5.0%、B1.1%、A10.08%、Co1.5%、Cu0.1%、P0.01%、O 0.15%、C0.015%、N0.006%、残部Feという分析値を得た。

### [0022]

#### [0023]

この原料スラリーを、金型キャビティ内で10kOe(≒79kA/m)の配向磁界を印加しながら0.5ton/cm²(≒9.81×107Pa)の成形圧で湿式成形した。配向磁界の印加方向は、成形方向と垂直である。成形体は4.0×10−²torr(≒5.33×10³Pa)の真空中で80℃で2時間加熱して含有鉱物油を除去し、次いで5×10−5 torr(≒6.67Pa)の条件下で、1065℃で4時間保持して焼結した。焼結体の組成は、Nd17.5%、Pr7.7%、Dy5.0%、B1.1%、A10.08%、Co1.5%、Cu0.1%、P0.010%、〇 0.017%、С0.070%、N0.045%、残部Feであった。この焼結体に、アルゴンガス雰囲気中で、480℃×2時間の熱処理を施した。機械加工後磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値を得た。

#### [0024]

#### (比較例1)

質量百分率でNd17.6%、Pr7.9%、Dy5.0%、B1.1%、A10.08%、Co1.5%、Cu0.1%、O 0.01%、C0.004%、N0.006%、残部Feの組成を有するインゴットを作製した。このインゴットを粉砕して、20~500μmの粒径の粗粉とした。この粗粉の組成を分析したところ、Nd17.5%、Pr7.7%、Dy5.0%、B1.1%、A10.08%、Co1.5%、Cu0.1%、O 0.14%、C0.015%、N0.006%、残部Feという分析値を得た。

#### [0025]

実施例1と同一条件でこの粗粉を微粉砕した。微粉砕粉の平均粒径は4.5μmであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところ、Nd17.5%、Pr7.7%、Dy5.0%、B1.1%、A10.08%、Co1.5%、Cu0.1%、O0.16%、C0.0076%、N0.045%、残部Feという分析値を得た。この焼結体を加工し磁気特性を測定したところ、表1に示すような値を得た。保磁力iHcの値が実施例1に比べて低い。

#### [0026]

#### (実施例2)

質量百分率でNd19.8%、Pr8.9%、Dy1.3%、B1.1%、A10.10%、Co2.5%、Nb0.2%、Ga0.08%、O 0.01%、C0.003%、N0.005%、残部Feの組成を有するインゴットを作製した。このインゴットを粉砕して、20~500μmの粒径の粗粉とした。この粗粉の組成を分析したところNd19.7%、Pr8.8%、Dy1.3%、B1.1%、A10.10%、Co2.5%、Nb0.2%、Ga0.08%、O 0.12%、C0.013%、N0.007%、残部Feという分析値を得た

### [0027]

この粗粉100kgに、純水に5%大亜リン酸ナトリウムを溶かした水溶液454gを添加し、混合し、真空中で乾燥した。乾燥後の粗粉の組成を分析したところ、Nd19.7%、Pr8.8%、Dy1.3%、B1.1%、A10.10%、Co2.5%、Nb0.2%、Ga0.08%、P0.008%、O0.16%、C0.013%、N0.009%、残部Feという値であった。実施例1と同一の条件でこの粗粉を微粉砕した。微粉砕粉の平均粒径は4.7μmであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところ、Nd19.7%、Pr8.8%、Dy1.3%、B1.1%、A10.10%、Co2.5%、Nb0.2%、Ga0.08%、P0.008%、O0.18%、C0.067%、N0.055%、残部Feという値を得た。この焼結体を加工し磁気特性を測定したところ、表1に示すような良好な値を得た

#### [0028]

### (比較例2)

次亜リン酸ナトリウム水溶液の添加を行わない実施例2の粗粉100kgを、実施例1と同一の条件で微粉砕した。微粉砕粉の平均粒径は4.7μmであった。微粉の回収、原料スラリーの作製、湿式成形、脱鉱物油と焼結、熱処理など以降の工程も、実施例1と同一の条件でおこなった。焼結体の組成を分析したところ、Nd19.7%、Pr8.8%、Dy1.3%、B1.1%、A10.10%、Co2.5%、Nb0.2%、Ga0.08%、O 0.16%、C0.067%、N0.050%、残部Feという値を得た。この焼結体を加工し磁気特性を測定したところ、表1に示すように、保磁力iHcの値が実施例2に比べて低いものであった。

### [0029]



# 【表1】

	焼結体分析値(w t %)				磁気特性			
ļ	Nd+	Р	0	С	7	Вr	іНс	(BH)max
	Pr+					(kG)	(kO	(MGO
	D y							
実施例 2	30. 2	0. 010	0. 17	0. 070	0. 045	13. 5	23. 5	43. 9
比較例 1	30. 2	_	0. 16	0. 070	0. 045	13. 5	21. 7	43. 8
実施例 2	29. 8	0. 008	0. 18	0. 067	0. 055	14. 5	16. 2	50. 8
比較例 2	29. 8		0. 16	0. 067	0. 050	14. 5	15. 0	50. 6

# [0030]

# 【発明の効果】

本発明のように焼結永久磁石の含有 P (リン) の量を特定範囲量とすることによって、保磁力 i H c を改善することができる。

# 【図面の簡単な説明】

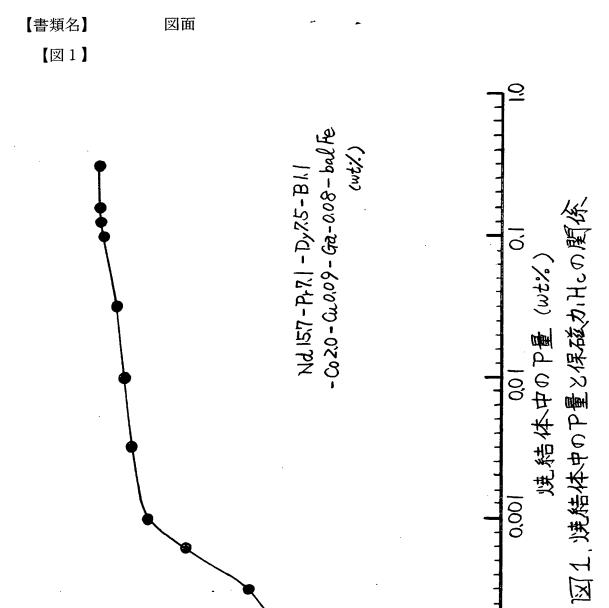
# 【図1】

永久磁石焼結体中のP量に対する保磁力iHcのグラフである。



30

29



27 <del>|</del> (KOe)

29

800

25



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 湿式低酸素プロセスで製造する高性能R-Fe-B系永久磁石の保磁力iHcの改善を図る。

【解決手段】 質量百分率でR(RはYを含む希土類元素のうちの1種又は2種以上)27.0~31.0%、B0.5~2.0%、N0.002~0.15%、00.25%以下、C0.15%以下、P0.001~0.02%、残部Feの組成を有し、保磁力iHcが13KOe以上であることを特徴とする焼結型永久磁石。さらに、Feの一部をNb0.05~1.0%、A10.02~1.0%、C00.3~5.0%、Ga0.01~0.5%、Cu0.01~1.0%のうちの1種又は2種以上で置換してなる。

【選択図】

図 1



## 認定・付加情報

特許出願の番号 特

特願2002-294431

受付番号

5 0 2 0 1 5 1 1 2 6 2

書類名

特許願

担当官

第七担当上席

0096

作成日

平成14年10月 9日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成14年10月 8日

### 特願2002-294431

# 出願人履歴情報

### 識別番号

[000005083]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

氏 名 日立金属株式会社

2. 変更年月日

1999年 8月16日

[変更理由] 住所変更

住 所

東京都港区芝浦一丁目2番1号

氏 名 日立金属株式会社